

- klaineana I. Neutral and acid triterpenes [J]. *Planta Medica*, 1982, 44(4): 215-217.
- [5] Branko S, Miha T, Ernest V. A photo-rearrangement of 5-diazouracil. A convenient synthesis of 2-oxo-4-imidazolone-4-carboxylic acid derivatives [J]. *Heterocycles*, 1979, 12(6): 761-764.
- [6] Geza S, Marta S, Peter M, et al. Studies on pyridazine compounds, X IV, cyclization of pyridazinylhydrazones [J]. *Heterocycles*, 1983, 20(5): 765-770.
- [7] 丛浦珠编著. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [8] 赵天增编著. 核磁共振碳谱 [M]. 郑州: 河南科学出版社, 1982.
- [9] Elvira M M G, Higuinaldo J C, Das N. Steroidal constituents from mature wheat straw [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(2): 523-527.
- [10] Helmut R. 4^{'''}-O-Acetylsarotanoside, a novel flavanone glycoside from *Nierembergia hippomanica* [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20(7): 1757-1758.
- [11] Alicia B P, Eduardo G G. Pinoembin 7-neohesperidoside from *Nierembergia hippomanica* [J]. *Phytochemistry*, 1979, 18(7): 1410-1411.
- [12] 布里特梅尔 E, 沃尔特 W 编著, 刘立新, 田雅珍译. 碳-13核磁共振波谱学 [M]. 大连工学院出版社, 1986.

地胆草中黄酮成分的研究

郭峰, 梁侨丽*, 闵知大*

(中国药科大学 植化教研室, 江苏 南京 210038)

摘要: 目的 分离鉴定地胆草的化学成分, 为活性筛选提供样品。方法 用 80% 工业酒精提取, 硅胶柱和 Sephadex LH-20 层析分离纯化, 根据理化性质和光谱分析确定结构。结果 分得 4 个黄酮类成分, 分别为首蓿素 (tricin, I), 香叶木素 (diosmetin, II), 木犀草素 (luteolin, III) 和木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖苷 (luteolin-7-O-β-D-glucoside, IV)。结论 化合物 I ~ III 为首次从该属植物中得到。

关键词: 地胆草; 黄酮; 首蓿素; 香叶木素

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)04-0303-02

地胆草 *Elephantopus scaber* Linn. 为菊科地胆草属植物。民间认为有清热、凉血、解毒、利湿之功效, 主治感冒、百日咳、扁桃体炎、眼结膜炎、黄疸、肾炎水肿、湿疹等症^[1]。其化学成分有倍半萜内酯、三萜、黄酮、甾醇等化合物^[2]。曾报道其中部分倍半萜内酯有抑制肿瘤及细胞毒作用^[3]。为寻找地胆草中的新活性化合物, 我们对其干燥全草进行研究, 从中分得首蓿素 (tricin, I), 香叶木素 (diosmetin, II), 木犀草素 (luteolin, III), 和木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖苷 (luteolin-7-O-β-D-glucoside, IV) 其中化合物 I、II、III 为首次从该属植物中得到。

1 仪器与材料

柱层析硅胶为青岛海洋化工厂生产。薄层层析硅胶 (HSG, HSG₂₅₄) 为烟台化学工业研究所生产。Sephadex LH-20 为 Amersham Pharmacia Biotech 瑞典公司生产。熔点测定使用 X-4 双目镜视显微熔点测定仪 (温度计未校正)。红外光谱用 NICO LET IMPACT 410 型红外光谱仪测定。核磁共振用 BRUKER DRX-400 型核磁共振仪 (¹H NMR, 400 MHz; ¹³C NMR, 100 Hz TMS 为内标)。

实验用地胆草购自广西, 经中国药科大学生药

教研室王勇兵博士鉴定为地胆草 *Elephantopus scaber* Linn. 干燥全草。

2 提取和分离

干燥全草 20 kg, 以 80% 工业酒精回流提取 3 次。提取液合并, 减压浓缩至无醇味, 浓缩液分别以石油醚、乙酸乙酯、饱和正丁醇萃取, 萃取液分别浓缩。

取乙酸乙酯部分上硅胶柱反复层析, 石油醚-乙酸乙酯 (100:1~100:50) 梯度洗脱, 得化合物 II 的粗品和化合物 I (50 mg), III (80 mg)。化合物 II 的粗品用 Sephadex LH-20 柱层析 (用甲醇) 进行纯化, 得化合物 II (15 mg)。

取正丁醇部分上硅胶柱层析, 氯仿-甲醇 (100:10~100:100) 梯度洗脱, 得化合物 IV (10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 深黄色粉末, mp 285°C~287°C, 盐酸镁粉反应呈阳性, FeCl₃ 反应呈阳性。¹H NMR (DMSO-d₆) 数据及归属见表 1。¹³C NMR (DMSO-d₆) δ 164.1 (C-2), 103.7 (C-3), 181.8 (C-4), 157.4 (C-5), 98.8 (C-6), 163.7 (C-7), 94.2 (C-9), 120.4 (C-10), 139.8 (C-1'), 104.4 (C-2'), 148.2 (C-3'),

* 收稿日期: 2001-10-15

* 现工作单位为南京中医药大学药学院, 南京 210029

164. 2(C-4'), 148. 2(C-5'), 104. 2(C-6'), 56. 4(3', 5'-OCH₃)。其光谱数据与文献报道的首蓿素相符合^[4],故鉴定该化合物为首蓿素(tricin)。

化合物II: 黄色粉末, mp 256°C ~ 257°C, 盐酸-镁粉反应呈阳性, FeCl₃反应呈阳性 IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 352(OH), 1 651(C=C), 1 598, 1 512(ArC=C), 1 434, 1 351, 1 032 ¹HNM R(DMSO-d₆)数据及归属见表 1 文献报道的香叶木素相符合^[5],与香叶木素对照品薄层层析 Rf值一致,故鉴定该化合物为香叶木素(diosmetin)。

化合物III: 淡黄色粉末, mp 300°C, 在 365 nm 紫外光下显黄色荧光, 氨熏后荧光加强, 盐酸-镁粉反应呈阳性, FeCl₃反应呈阳性 IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 370(OH), 1 732(C=O), 1 618, 1 511(ArC=C), 1 368, 1 255, ¹HNM R(DMSO-d₆)数据及归属见表 1,与文

献报道的木犀草素相符合^[6]。与木犀草素对照品薄层层析 Rf值一致,故鉴定该化合物为木犀草素(luteolin)。

化合物IV: 淡黄色粉末, mp 285°C ~ 287°C, 盐酸-镁粉反应呈阳性, FeCl₃反应呈阳性, Molish反应呈阳性 ¹HNM R(DMSO-d₆)数据及归属见表 1 ¹³CNM R(DMSO-d₆) δ 164. 6(C-2), 103. 3(C-3), 182. 0(C-4), 161. 2(C-5), 99. 7(C-6), 163. 0(C-7), 94. 9(C-9), 105. 5(C-10), 121. 5(C-1'), 113. 6(C-2'), 145. 9(C-3'), 150. 0(C-4'), 116. 1(C-5'), 119. 3(C-6'), 100. 1(C-1''), 73. 2(C-2''), 77. 2(C-3''), 69. 7(C-4''), 76. 5(C-5''), 60. 7(C-6'') 其光谱数据与文献报道的木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖苷相符合^[7],故鉴定该化合物为木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖苷(luteolin-7-O-β-D-glucoside)。

表 1 化合物I ~ IV 的 ¹HNM R光谱数据

氢	I	II	III	IV
3	6. 98(s)	6. 90(s)	6. 67(s)	6. 75(s)
6	6. 21(d, 1. 5)	6. 20(d, 2. 0)	6. 21(d, 1. 6)	6. 46(d, 2. 1)
8	6. 57(d, 1. 5)	6. 51(d, 2. 0)	6. 46(d, 1. 6)	6. 81(d, 2. 1)
2'	7. 33(s)	7. 56(d, 2. 0)	7. 40(d, 2. 0)	7. 47(d, 2. 2)
5'		6. 94(d, 8. 9)	6. 90(d, 8. 1)	6. 91(d, 8. 3)
6'	7. 33(s)	7. 56(dd, 2. 0, 8. 9)	7. 40(dd, 2. 0, 8. 1)	7. 47(dd, 2. 2, 8. 3)
3'-OCH ₃	3. 89(s)			
4'-OCH ₃		3. 89(s)		
5'-OCH ₃	3. 89(s)			
5-OH	12. 97(s)	12. 97(s)	12. 98(s)	12. 96(s)
1''				5. 01(d, 7. 0)
Gluc其它质子				3. 15~ 3. 80(m)

参考文献:

[1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
 [2] But P P H, Hon P M, Dominic Chan T. W, et al. Sesouiterpene lactones from *Elephantopus scaber* [J]. Phytochemistry, 1997, 44(1): 113-116.
 [3] Govindachari T R, Viswanathan N, Fuhrer H. Isodeoxyelephantopin, a new germacranedioid from *Elephantopus scaber* Linn [J]. Indian J Chem, 1972, 10(3): 272-273.
 [4] 李国庆, 钟正贤. 倍半萜内酯在动物生药学、药理学及神经毒理学等研究领域的新动向 [J]. 国外医药·植物药分册, 1998, 13(1): 10-12.
 [5] Bhattacharyya J, Stagg D, Mody N V, et al. Constituents of *Spartina cynosuroides* Isolation and ¹³CNM R analysis of tricinin [J]. J Pharm Sci, 1978, 67(9), 1325-1327.
 [6] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册·核磁共振波谱分析(第七分册) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
 [7] 梁侨丽, 丁林生. 扁豆花的化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 1996, 27(4): 205-206.

鸡骨柴精油化学成分的研究

陈振峰, 寇玉峰, 刘莹*

(西安天诚医药生物工程有限公司, 陕西 西安 710075)

鸡骨柴 *Elsholzia fruticosa* (D. Don) Rehd. 药用名为双翎草, 为唇形科香薷属落叶灌木, 产于我国

四川、湖北、云南、贵州、广西、陕西等省区。在陕西秦巴山区资源十分丰富, 广泛分布于佛坪、洋县、南郑、

* 收稿日期: 2000-10-12